

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-196085

(43)Date of publication of application : 19.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C01B 31/02

C04B 35/83

H01B 1/24

(21)Application number : 2000-006936

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.01.2000

(72)Inventor : INOUE MIKIO  
NAKAE TAKEJI

## (54) POROUS CONDUCTIVE SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide porous conductive sheet of low electric resistance and high durability at a low cost.

SOLUTION: This porous conductive sheet contains at least carbon fiber, expanded graphite, carbon particle and/or carbon black of diameter 10-200 nm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-196085  
(P2001-196085A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	Y 4 G 0 3 2
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
C 0 4 B 35/83		H 0 1 B 1/24	B 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/24		C 0 4 B 35/52	E 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-6936(P2000-6936)

(22) 出願日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 井上 幹夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 中江 武次

滋賀県大津市園山1丁目1番1号滋賀殖産株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質導電シート

(57) 【要約】

【課題】 電気抵抗が低く、壊れにくく、しかも安価な多孔質導電性シートを提供する。

【解決手段】 少なくとも炭素繊維と膨張黒鉛と粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックとを含む多孔質導電性シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、炭素繊維と膨張黒鉛と粒径 10～200 nm の炭素粒子及び／又はカーボンブラックとを含む多孔質導電性シート。

【請求項 2】 該炭素繊維を 18 重量%以上含む請求項 1 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 3】 該炭素粒子と該膨張黒鉛の重量比が以下の関係を満たす請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

$$0.05 \leq W_1 / W_2 \leq 0.8$$

ここで  $W_1$  : 炭素粒子及び／又はカーボンブラックの重量

$W_2$  : 膨張黒鉛の重量

【請求項 4】 撥水性の材料をさらに含む、請求項 1 乃至は 3 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 5】 テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体をさらに含む請求項 1 乃至は 4 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 6】 少なくとも炭素短繊維と熔融粘度が  $10^6$  poise 以下のフッ素樹脂を含み、該フッ素樹脂によって炭素短繊維が結着されていることを特徴とする多孔質導電性シート。

【請求項 7】 フッ素樹脂が炭素短繊維を被覆していることを特徴とする、請求項 6 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 8】 フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の多孔質導電性シート。

【請求項 9】 引張強さが  $0.49 \text{ N} / 10 \text{ mm}$  幅以上である、請求項 1 乃至は 8 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 10】 2 枚のガラス状炭素板の間に挟んで  $0.98 \text{ MPa}$  の一様な面圧を加えたときの抵抗が  $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下である、請求項 1 乃至は 9 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 11】 電極用材料として使用される、請求項 1 乃至は 10 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

【請求項 12】 燃料電池の集電体として使用される、請求項 1 乃至は 10 のいずれかに記載の多孔質導電性シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、流体の透過性と導電性が要求される用途、例えば電極用途、特に固体高分子型燃料電池において集電体として用いられる多孔質導電性シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池の集電体には、集電機能に加えて電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求され

る。また、集電体を構成する材料には、導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度等が必要とされる。

【0003】 このような燃料電池の集電体としては、たとえば特開平 6-20710 号公報に記載されるような、炭素短繊維を炭素で結着してなる多孔質炭素板を用いたものが知られている。しかしながら、このような集電体は、まず炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体を作り、これに樹脂を含浸または混合し、さらに焼成することによって作ることから製造コストが高い。また、密度が低い場合には、電極製造時や電池に組んだときの加圧により結着炭素が壊れやすいという問題もある。

【0004】 製造コストの問題を解決する方法として、特開平 7-105957 号公報や特開平 8-7897 号公報は、紙状の炭素短繊維集合体を集電体として用いることを提案している。このような集電体は、厚さ方向の電気抵抗が高い。

【0005】 厚さ方向の電気抵抗を改善する方法としては、例えば WO 98 27606 に記載される不織布状の繊維集合体に導電性フィラーを添加する方法が示されている。

【0006】 しかしフィラーの種類は特定されていない。フィラーの例としてカーボンブラック、黒鉛粒子、炭化ホウ素が挙げられているが、これらの粒子は抵抗値を低くする効果が十分でないという問題点がある。

【0007】 また、特開平 11-204114 号公報にはフッ素樹脂繊維と導電性繊維とからなる電極材料が記載されているが、この材料はフッ素樹脂繊維以外の部分の撥水効果が十分でないため水がたまりやすく、たまった水が燃料電池の電極反応に関与する物質の拡散・透過を阻害する問題点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、従来の技術における上述した問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、電気抵抗が低く、壊れにくく、しかも安価な多孔質導電性シートを提供するにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明は、少なくとも炭素繊維と膨張黒鉛と粒径 10～200 nm の炭素粒子及び／又はカーボンブラックとを含む多孔質導電性シート（以下、第 1 発明という）である。

【0010】 また、少なくとも炭素短繊維と熔融粘度が  $10^6$  poise 以下のフッ素樹脂を含み、該フッ素樹脂によって炭素短繊維が結着されていることを特徴とする多孔質導電性シート（以下、第 2 発明という）である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好ましい実施の態様を説明する。

【0012】第1発明である、少なくとも炭素繊維と膨張黒鉛と粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックとを含む多孔質導電性シートにおいて、炭素繊維としては、PAN（ポリアクリロニトリル）系、ピッチ系、フェノール系等の炭素繊維が挙げられる。なかでもPAN系炭素繊維はシートを加圧した場合に壊れにくい、特に好ましく用いられる。

【0013】炭素繊維の太さが細いと流体透過性が低くなる問題、炭素繊維の太さが太いと空孔が大きくなり多孔質導電性シート上に触媒層を塗布するときにシートへのしみ込みが多くなる問題があるため、炭素繊維の太さは1～15μmが好ましい。より好ましくは3～10μmである。

【0014】炭素繊維は、シートの形態保持性のため織布や不織布構造をなしていることが好ましく、重量平均による繊維長は3mm以上が好ましく、5mm以上がさらに好ましい。繊維長が短いとシートの形態保持性が低く、バインダー効果を高めるため炭素繊維と膨張黒鉛と粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラック以外の材料が多く必要になり電気抵抗が高くなる。炭素繊維が不織布構造をなしている場合、均一な不織布構造を得るために平均繊維長は50mm以下が好ましく、20mm以下がさらに好ましい。

【0015】炭素繊維は多孔質導電性シートに18重量%以上含まれることが好ましい。より好ましくは21重量%以上、さらに好ましくは24重量%以上である。炭素繊維の量が少なくと多孔質導電性シートの引張強さが低く、流体透過性が低くなる問題が起こる。なお、上限値は特にないが、70重量%以下であることが好ましく、50%以下がさらに好ましい。なぜならば、炭素繊維の重量比が高すぎると膨張黒鉛や粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックにより電気抵抗を低減する効果が十分得られないからである。

【0016】膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速加熱により膨張せしめられて得られる黒鉛粒子を云う。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子のその約50乃至500倍である。膨張黒鉛の直径は炭素繊維の直径の1/2以上であることが好ましく、2倍以上がより好ましく、5倍以上がさらに好ましい。ここで膨張黒鉛および炭素繊維の直径はいずれも平均直径とする。膨張黒鉛の直径が小さいと炭素繊維間をつないで電気抵抗を低くする効果が小さくなる。

【0017】膨張黒鉛を含む多孔質導電性シートは、厚さ方向への加圧を行っても膨張黒鉛は柔軟であるため破壊することがなく、炭素繊維と膨張黒鉛の接触面積が増大することで電気抵抗の低減が達成される。また膨張黒鉛を含むことで加圧による炭素繊維の破壊を防止することができる。

【0018】膨張黒鉛は多孔質導電性シートに5～60

重量%含まれることが好ましい。より好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは20～40重量%である。

【0019】前記数値範囲を上回ると引っ張り強度低下や気体透過性の低下が起こり、好ましくないからである。

【0020】本発明における炭素粒子は、粒径が10～200nmである必要がある。好ましくは10～100nmであり、より好ましくは10～50nmである。前記数値範囲を上回ると粒子の脱落が起こり易くなることがあり、好ましくないからである。当該炭素粒子は導電性に優れた炭素単体よりなる炭素粒子であり、形状は特に限定されず、球形、楕円形、多面体等何れでも良い。又、粒径とは、一次粒子の粒径を指すものであり、当該炭素粒子のみ、或いは適当なポリマー等よりなるバインダーにより、2次粒子形態や凝集体形態、或いは、マクロなペースト状の形態を有していても良く、その場合、それらの形態のサイズは前記粒径サイズよりも大きい場合があっても良い。尚、粒径の定量手法としては、電子顕微鏡法により測定される結果を用いることが簡便で好ましい。

【0021】カーボンブラックはファーンズブラック、アセチレンブラック等様々なものを用いることができるが、アセチレンブラックは高純度であるので好ましい。カーボンブラックの粒径は一般に10～200nm程度であるが、電気抵抗低減の点から好ましくは10～100nmであり、10～50nmがより好ましい。従って、該炭素粒子と該カーボンブラックが同一である場合も当然あり得る。

【0022】粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックは多孔質導電性シートに2～40重量%含まれることが好ましい。より好ましくは5～30重量%、さらに好ましくは7～20重量%である。

【0023】前記数値範囲を下回ると電気抵抗低減効果が十分得られないことがあり、前記数値範囲を上回ると気体透過性が悪くとなることがあり、好ましくないからである。

【0024】粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックと膨張黒鉛の重量比は以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.05 \leq W_1/W_2 \leq 0.8$$

ここで  $W_1$  : 炭素粒子及び／又はカーボンブラックの重量

$W_2$  : 膨張黒鉛の重量

より好ましくは  $0.1 \leq W_1/W_2 \leq 0.5$ 、さらに好ましくは  $0.15 \leq W_1/W_2 \leq 0.35$  である。

【0025】膨張黒鉛と粒径10～200nmの炭素粒子及び／又はカーボンブラックとの相乗効果で電気抵抗の低減を達成しているため、重量比が高すぎても低すぎても電気抵抗が増大する。

10

20

30

40

50

【0026】多孔質導電性シートは厚さ方向に気体を透過する程度の多孔性を有すればよい。

【0027】厚さ方向の気体透過性として、多孔質導電性シートは、厚み方向への面圧による加圧を行わない状態で、厚み方向に  $14 \text{ cm/sec}$  の空気を透過させたときの圧力損失が、 $30 \text{ mmAq}$  以下であるのが好ましい。より好ましいのは  $20 \text{ mmAq}$  以下であり、さらに好ましいのは  $10 \text{ mmAq}$  以下である。

【0028】導電性とは電子導電性を意味しており、炭素繊維、膨張黒鉛間および粒径  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の炭素粒子及び／又はカーボンブラックの間を電子が流れて導電性を発揮する。本発明のシートを電極材料として用いるには、特にシート厚さ方向の導電性が高いことが重要である。

【0029】多孔質導電性シートの強度を高めるためや、多孔質導電性シートに撥水性を与えるために有機物バインダーが添加され、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、セルロース、アクリル樹脂などが用いられる。撥水性を得るためにフッ素樹脂が好ましく、シート強度を高めるためにテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PF EA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FE P) がより好ましく、電気抵抗を低くするために PF EA がさらに好ましい。多孔質導電性シートに含まれる有機物はあまり多いと電気抵抗を増大させ、気体透過性を低下させるので、多孔質導電性シートに含まれる有機物は  $35$  重量% 以下が好ましく、より好ましくは  $30$  重量% 以下、さらに好ましくは  $25$  重量% 以下である。一方、撥水性を十分得るためには、多孔質導電性シートに含まれる撥水性樹脂は  $5$  重量% 以上であることが好ましく、 $10$  重量% 以上であることがより好ましく、更に好ましくは  $15$  重量% 以上である。

【0030】このような多孔質導電性シートの製造方法としては炭素繊維と膨張黒鉛を含むシートに粒径  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の炭素粒子及び／又はカーボンブラックを添加する方法と炭素繊維と膨張黒鉛と粒径  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の炭素粒子及び／又はカーボンブラックを用いてシートを製造する方法がある。

【0031】多孔質導電シートを燃料電池用集電体として用いる場合には、多孔質導電シートに撥水性を付与することが求められる。このため上述の通り多孔質導電シートに撥水性の高分子材料を含むことが好ましく、多孔質導電性シートが実質的に炭素繊維、膨張黒鉛、と撥水性の高分子材料のみからなることが好ましい。ここで、実質的とは、炭素繊維、膨張黒鉛、および粒径  $10 \sim 200 \text{ nm}$  の炭素粒子及び／又はカーボンブラックと撥水性の高分子材料以外の物質が  $3$  重量% 以下であることを意味する。より好ましくは  $2$  重量% 以下、さらに好ましくは  $1$  重量% 以下である。炭素繊維、膨張黒鉛、と撥

水性の高分子材料以外の物質は少なければ少ないほど、高導電性、高撥水性、耐熱性、耐溶出性の点から好ましい。実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみからなる多孔質導電性シートを製造する方法は、実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料のみを用いて多孔質導電シートを製造する方法や溶媒への溶出、加熱等により多孔質導電シートから無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の材料を取り除く方法等が挙げられる。

【0032】第2発明である、少なくとも炭素短繊維と熔融粘度が  $10^6 \text{ poise}$  以下のフッ素樹脂を含み、該フッ素樹脂によって炭素短繊維が結着されていることを特徴とする多孔質導電性シートにおいて、炭素繊維としては、PAN (ポリアクリロニトリル) 系、ピッチ系、フェノール系等の炭素繊維が挙げられる。なかでも PAN 系炭素繊維はシートを加圧した場合に壊れにくい、特に好ましく用いられる。

【0033】炭素繊維の太さが細いと流体透過性が低くなる問題、炭素繊維の太さが太いと空隙が大きくなり多孔質導電性シート上に触媒層を塗布するときにシートへのしみ込みが多くなる問題があるため、炭素繊維の太さは  $1 \sim 15 \mu\text{m}$  が好ましい。より好ましくは  $3 \sim 10 \mu\text{m}$  である。

【0034】炭素短繊維は、シートの形態保持性のため織布や不織布構造をなしていることが好ましく、重量平均による繊維長は  $3 \text{ mm}$  以上が好ましく、 $5 \text{ mm}$  以上がさらに好ましい。繊維長が短いとシートの形態保持性が低く、バインダー効果を高めるため炭素繊維と膨張黒鉛と炭素粒子以外の材料が多く必要になり電気抵抗が高くなる。炭素繊維が不織布構造をなしている場合、均一な不織布構造を得るために平均繊維長は  $50 \text{ mm}$  以下が好ましく、 $20 \text{ mm}$  以下がさらに好ましい。

【0035】熔融粘度が  $10^6 \text{ poise}$  以下 (好ましくは  $10^5 \text{ poise}$  以下) のフッ素樹脂としてはテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PF EA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FE P)、エチレン-テトラフルオロエチレン (ETFE) 等があげられる。熔融粘度は  $400^\circ\text{C}$  以下の任意の温度での値でよい。熔融粘度が高い場合炭素短繊維を結着する効果が低く多孔質炭素繊維シートの引っ張り強さが低くなる。多孔質炭素繊維の撥水性を高くするためには PF EA、FE P が好ましく、シートの電気抵抗を低くするためには PF EA が好ましい。

【0036】フッ素樹脂は炭素短繊維を被覆していることが好ましい。ここで被覆とは表面に概ね均一に分布していることを意味し、完全に表面を覆う必要はない。例えば、前記フッ素樹脂が炭素短繊維を被覆する以外に、粒子状に存在していても良いし、或いはその両者の混合であつてもよい。また炭素短繊維以外のシート構成材料

も被覆することが好ましい。フッ素樹脂が炭素短繊維を被覆することで、シート内にフッ素樹脂を均一に分布させ、シート全体に良好な撥水性を与えることができる。

【0037】PFAを含ませる方法としては、炭素短繊維を含むシートにフッ素樹脂溶液やフッ素樹脂ディスパージョンを含浸させ、乾燥、熱処理する方法や炭素短繊維とフッ素樹脂粉末を混合させてシート化する方法がある。ここで、前記ディスパージョンを含浸させる工程の前に、炭素短繊維を積層、あるいは炭素短繊維に加えて膨張黒鉛等も含めて積層すれば、これら導電材料間にフッ素樹脂が割り込むことが少なくなり、導電性が向上して好ましいということもある。

【0038】炭素短繊維で構成される多孔質導電シートは引張強さは、 $0.49\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上が好ましく、 $1.96\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上がより好ましく、 $4.9\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上が更に好ましい。引張強さが低いと、シートが燃料電池集電体とされる高次加工において、シートが破損する可能性が増す。

【0039】多孔質導電性シートの電気抵抗は $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下が好ましい。より好ましくは $30\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である。抵抗の測定においては、幅 $50\text{ mm}$ 、長さ $200\text{ mm}$ 、厚み $1.5\text{ mm}$ の平滑表面を有するガラス状炭素板に幅 $50\text{ mm}$ 、長さ $200\text{ mm}$ 、厚み $0.1\text{ mm}$ の銅箔を重ねたものを2枚用意する。これを試験電極と呼ぶ。2枚の試験電極をガラス状炭素板同士を向かい合わせて中央部で直交するように重ねる。多孔質導電性シートを直径 $46\text{ mm}$ の円形にカットし、ガラス状炭素板の重なった部分に挟み、多孔質導電性シートの面積に対して $0.98\text{ MPa}$ の圧力となるよう加圧する。2枚の試験電極の1端に電流用の端子を設け、他端に電圧用の端子を設ける。電流用の端子を用いて2枚の試験電極の間に $1\text{ A}$ の電流を流す。電圧用端子間の電圧 $V(\text{V})$ を測定し次式により抵抗 $R(\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$ を算出する。ここで $\pi$ は円周率である。

$$R = V \times 2.3 \times 2.3 \times \pi \times 1000$$

多孔質導電性シートの厚み方向に $0.98\text{ MPa}$ の様な面圧を加えたときの厚みは $0.03\sim 0.3\text{ mm}$ が好ましい。より好ましくは $0.05\sim 0.25\text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.07\sim 0.2\text{ mm}$ である。厚みが薄いと強度が低くなる。また燃料電池の集電体として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。厚みが厚いと電気抵抗が高くなる。なお、厚みは、集電体を均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板で挟み、 $0.98\text{ MPa}$ の様な面圧で加圧し、集電体を挟まないときと挟んだときの上下の圧子の間隔の差から求める。圧子の間隔の測定においては、圧子の中心点を挟む両端で微小変位検出装置により圧子の間隔を測定し、両端の間隔の平均値として圧子の間隔を算出する。様な面圧とするために、一方の圧子は球座で受けて上下の圧

子の加圧面のなす角度を可変にする。

【0040】多孔質導電性シートの目付は $10\sim 130\text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $20\sim 90\text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましく、 $30\sim 60\text{ g}/\text{m}^2$ がさらに好ましい。目付が低いと強度が低くなる。また燃料電池の集電体として用いたときに面方向への気体透過性が低くなる。目付が高いと電気抵抗が高くなる。

【0041】さて、本発明の多孔質導電性シートは流体の透過を伴う電極材料として好適に用いることができる。特に $300^\circ\text{C}$ 以下の温度で使用する低温型燃料電池用材料、なかでも固体高分子型燃料電池の集電体として電気抵抗が低く、壊れにくく、安価な材料として好適に用いることができる。多孔質導電性シートを用いた集電体と触媒層、または多孔質導電性シートを用いた集電体と触媒層、高分子電解質膜とを層状に配置して燃料電池用ユニットを構成し、これらの集電体またはユニットによって燃料電池が構成して、上述の効果により良好な特性を発揮するとともに、安価な燃料電池となり、自動車、船舶等の移動体の駆動用に好適である。

#### 【0042】

##### 【実施例】実施例1

長さ $12\text{ mm}$ にカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{ g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 $230\text{ }\mu\text{m}$ ）を水中（界面活性剤含有）で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコール（PVA）とポリ酢酸ビニル（PVAc）の混合物からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、多孔質導電性シート（A）を得た。多孔質導電性シート（A）の目付は $56\text{ g}/\text{m}^2$ 、炭素繊維の含有率は36重量%、膨張黒鉛粉末の含有率は54重量% PVAとPVAcの混合物の含有率は10重量%であった。

【0043】PFAディスパージョン（AD-2CR、ダイキン工業株式会社製）とアセチレンブラック（AB）粉末（デンカブラック粉末、電気化学工業株式会社製）とノニオン系界面活性剤（ノニオンS-220、日本油脂製）の混合液（PFA含有率4.5重量%、AB含有率2.2重量%、ノニオンS-220含有率1重量%）を多孔質導電性シート（A）に含浸、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した後 $200^\circ\text{C}$ で熱処理した。その後、ロールプレスを行った。ロールプレスは加圧力を $4900\text{ N}$ 、加圧幅を $12.5\text{ cm}$ に設定して、クリアランスを $350\text{ }\mu\text{m}$ 、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $250\text{ }\mu\text{m}$ で各1回、合計3回行った。さらに2枚の黒鉛板で挟んで $35\text{ g}/\text{m}^2$ の面圧で加圧しながら $350^\circ\text{C}$ で1時間、空気中で熱処理して多孔質導電性シートを得た。多孔質導電性シートの諸量を表1に示す。

##### 【0044】実施例2～4

PFAディスパージョンとAB粉末とノニオン系界面活性剤の混合液濃度を変えた他は実施例1と同様にして多

孔質導電性シートを得た。

#### 【0045】実施例5

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $230\text{ }\mu\text{m}$ ）をPVA水溶液（ゴーセノール（株）製KH-17、5重量%）中で分散、金網上に抄造、乾燥して多孔質導電性シート（B）を得た。多孔質導電性シート（B）の目付は $44\text{ g/m}^2$ 、炭素繊維の含有率は81重量%、膨張黒鉛粉末の含有率は9重量%、PVA含有率は10重量%であった。

【0046】PFAディスパージョン（AD-2CR、ダイキン工業株式会社製）とアセチレンブラック（AB）粉末（デンカブラック粉末、電気化学工業株式会社製）とノニオン系界面活性剤の混合液を多孔質導電性シート（B）に含浸、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した後 $200^\circ\text{C}$ で熱処理した。その後、ロールプレスを行った。ロールプレスは加圧力を $4900\text{ N}$ 、加圧幅を $12.5\text{ cm}$ に設定して、クリアランスを $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $150\text{ }\mu\text{m}$ で各1回、 $100\text{ }\mu\text{m}$ で2回の合計5回行った。さらに2枚の黒鉛板で挟んで $35\text{ g/m}^2$ の面圧で加圧しながら $350^\circ\text{C}$ で1時間、空气中で熱処理して多孔質導電性シートを得た。

#### 【0047】比較例1

実施例1のPFAディスパージョンとAB粉末とノニオン系界面活性剤の混合液の代わりにPFAディスパージョンを用いた他は実施例1と同様にして多孔質導電性シートを得た。

#### 【0048】比較例2

実施例5のPFAディスパージョンとAB粉末とノニオン系界面活性剤の混合液の代わりにPFAディスパージョンを用いた他は実施例5と同様にして多孔質導電性シートを得た。

#### 【0049】比較例3

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるPVAとPVAcの混合物からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、多孔質導電性シート

（C）を得た。多孔質導電性シート（C）の目付は $30\text{ g/m}^2$ 、炭素繊維の含有率は78重量%、PVAと酢ビの混合物の含有率は22重量%であった。

【0050】PFAディスパージョン（AD-2CR、ダイキン工業株式会社製）とアセチレンブラック（AB）粉末（デンカブラック粉末、電気化学工業株式会社製）とノニオン系界面活性剤の混合液を多孔質導電性シート（C）に含浸、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した後 $200^\circ\text{C}$ で熱処理した。その後、ロールプレスを行った。ロールプレスは加圧力を $4900\text{ N}$ 、加圧幅を $12.5\text{ cm}$ に設定して、クリアランスを $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $150\text{ }\mu\text{m}$ で各1回、 $100\text{ }\mu\text{m}$ で2回の合計5回行った。さ

らに2枚の黒鉛板で挟んで $35\text{ g/m}^2$ の面圧で加圧しながら $350^\circ\text{C}$ で1時間、空气中で熱処理して多孔質導電性シートを得た。

【0051】実施例1～5、比較例1～3の多孔質導電性シートの物性を表1に示す。

【0052】表1から膨張黒鉛またはABと炭素繊維を用いた場合に比べて、膨張黒鉛、ABおよび炭素繊維を用いた場合の方が電気抵抗が低くなることがわかる。

#### 【0053】実施例6、7

比較例3の多孔質導電性シート（D）を窒素雰囲気中 $800^\circ\text{C}$ で熱処理した。このシートに実施例6にはPFAディスパージョン（AD-2CR、ダイキン工業株式会社製）を、実施例7にはFEPディスパージョンを多孔質導電性シート（D）に含浸、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥、さらに2枚の黒鉛板で挟んで $150\text{ g/m}^2$ の面圧で加圧しながら $350^\circ\text{C}$ で1時間、空气中で熱処理して多孔質導電性シートを得た。

#### 【0054】比較例4

PFAディスパージョンの代わりにPTFEディスパージョンを用いた以外は実施例6と同様にして多孔質導電性シートを得た。

【0055】実施例6、7、比較例4の多孔質導電性シートの物性を表2に示す。

【0056】表2からPTFEに比べてPFAやFEPの引張強さを改善する効果が大きいことがわかる。

#### 【0057】実施例8

実施例1のPFAディスパージョンとAB粉末とノニオン系界面活性剤の混合液の代わりにPFAディスパージョンを用いた他は実施例1と同様にして多孔質導電性シートを得た。

#### 【0058】実施例9

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{ g/cm}^3$ 、平均粒径 $230\text{ }\mu\text{m}$ ）をカルボキシルメチルセルロース（CMC）水溶液（ダイセル化学工業（株）製1290、0.8重量%）中で分散、金網上に抄造し、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した。その後さらに $200^\circ\text{C}$ で熱処理して多孔質導電性シート（D）を得た。多孔質導電性シート（D）にFEPディスパージョンに含浸、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥、さらに2枚の黒鉛板で挟んで $150\text{ g/m}^2$ の面圧で加圧しながら $310^\circ\text{C}$ で1時間、空气中で熱処理して多孔質導電性シートを得た。

【0059】実施例8、9の多孔質導電性シートの物性を表3に示す。接触角の測定は協和界面科学（株）製FACE接触角計（CA-D型）による。

【0060】表3からFEPに比べてPFAの方が電気抵抗を低減する効果が大きく、撥水性も高いことがわかる。

【表1】

11

12

表 1

	目付 (g/m <sup>2</sup> )	重量比(%)				0.98MPa 加圧時の 電気抵抗 (mΩ・cm <sup>2</sup> )	0.98MPa 加圧時の 厚み (mm)	空気を 14cm/秒 透過時 の差圧 (mmHg)	引張強さ (N/10mm幅)
		炭素 繊維	膨張 黒鉛	A B	PFA				
実施例1	77	27	40	11	22	18	0.16	3.2	7
実施例2	93	22	34	15	30	23	0.20	14	—
実施例3	89	23	35	19	23	20	0.19	21	—
実施例4	113	17	25	35	19	24	0.19	300	—
実施例5	58	54	6	18	22	33	0.12	8.2	—
比較例1	64	33	49	0	18	36	0.14	1.0	10
比較例2	58	75	8	0	16	142	0.13	2.1	—
比較例3	64	48	0	26	26	88	0.12	31	—

【表2】

表 2

	フッ素樹脂	目付 (g/m <sup>2</sup> )	重量比(%)		引張強さ (N/10mm幅)
			炭素 繊維	フッ素 樹脂	
実施例6	PFA	60	79	21	30
実施例7	FEP	60	79	21	33
比較例5	PTFE	60	79	21	13

\* 【表3】

20

\*

表 3

	フッ素樹脂	目付 (g/m <sup>2</sup> )	重量比(%)			0.98MPa 加圧時の 電気抵抗 (mΩ・cm <sup>2</sup> )	水の 接触角 (°)
			炭素 繊維	膨張 黒鉛	フッ素 樹脂		
実施例8	PFA	65	58	48	20	36	145
実施例9	FEP	84	32	47	21	52	141

【0061】以上の通り本発明の多孔質導電性シートは電気抵抗が低く、引張強さが高く、撥水性が高い。これらの多孔質導電シートはそのまま、または後処理をして燃料電池用集電体として用いることができる。

【0062】

※

30※【発明の効果】この発明の多孔質導電性シートは電気抵抗が低く、破壊が起こりにくい。したがって安価で、電圧低下や破壊が少なく、長寿命の燃料電池用集電体が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G032 AA01 AA05 AA06 AA13 AA52  
BA05 GA06  
4G046 CA04 CB03 CB05 CB09 CC05  
5G301 DA18 DA19 DA20 DA42 DD10  
5H026 AA06 CX02 EE05 EE06 EE19  
HH00 HH06